

2512



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0022029  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 04월 22일  
Date of Application

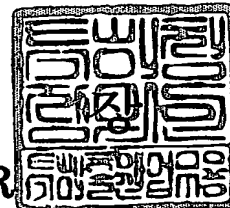
출원인 : 한국화학연구원 외 1명  
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY, et



2003 년 04 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

## 【서지사항】

**【서류명】** 명세서 등 보정서  
**【수신처】** 특허청장  
**【제출일자】** 2003.04.11  
**【제출인】**  
**【명칭】** 한국화학연구원  
**【출원인코드】** 3-1998-007765-1  
**【사건과의 관계】** 출원인  
**【제출인】**  
**【명칭】** 애경유화 주식회사  
**【출원인코드】** 1-1998-003279-9  
**【사건과의 관계】** 출원인  
**【대리인】**  
**【성명】** 위정호  
**【대리인코드】** 9-1999-000368-8  
**【포괄위임등록번호】** 1999-056335-1  
**【포괄위임등록번호】** 2001-047038-9  
**【대리인】**  
**【성명】** 장성구  
**【대리인코드】** 9-1998-000514-8  
**【포괄위임등록번호】** 1999-017856-2  
**【포괄위임등록번호】** 2001-047037-1  
**【사건의 표시】**  
**【출원번호】** 10-2002-0022029  
**【출원일자】** 2002.04.22  
**【심사청구일자】** 2002.04.22  
**【발명의 명칭】** 수소화 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법  
**【제출원인】**  
**【접수번호】** 1-1-02-0120535-57  
**【접수일자】** 2002.04.22  
**【보정할 서류】** 명세서등

**【보정할 사항】****【보정대상항목】**

별지와 같음

**【보정방법】**

별지와 같음

**【보정내용】** 별지와 같음**【취지】**특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정  
에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

위정호 (인) 대리인

장성구 (인)

**【수수료】****【보정료】**

0 원

**【추가심사청구료】**

0 원

**【기타 수수료】**

0 원

**【합계】**

0 원

**【첨부서류】**

1. 기타첨부서류[명세서 및 특허청구범위 보정서]\_1통

【보정대상항목】 식별번호 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

무수말레인산을 기상 수소화하는 촉매로는 구리를 주성분으로 하는 촉매가 주로 사용되고 있다. 예를 들면 미국특허 제3,065,713호에는 Cu-Cr계 촉매가 제안되고 있으나 감마-부티로락톤으로의 전환율과 선택도가 낮아서 상당량의 미반응 무수석신산을 회수 재사용해야 하는 문제점이 있다. 이러한 Cu-Cr계 촉매의 문제점을 개선하기 위하여, 미국특허 제5,698,713호 및 유럽특허 제332,140호에는 각각 Cu-Zn-Cr계 촉매 및 Cu-Zn-Cr-Al계 촉매를 제시하고 있으나, 이들도 촉매 성능, 장기 반응 안정성 및 감마-부티로락톤의 생산성 측면에서 만족스럽지 못하다. 미국특허 제5,536,849호에서는 Cu, Cr 및 Si를 활성화시킨  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 로 이루어진 촉매를 이용하여 감마-부티로락톤에 대한 높은 선택성을 수득하였으나, 장기 반응 안정성이 낮아 개선이 필요하다. 또한, 크롬을 함유한 폐촉매의 처리 문제 및 성능 개량을 목적으로, 영국특허 제1,168,220호에서는 환원된 Cu-Zn계 촉매가 제안되고 있으나 이는 Cu-Cr계 촉매에 비해 성능 개량효과가 미미하다.

【보정대상항목】 식별번호 29

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실리카의 사용량은 산화물 상태의 최종 촉매를 기준으로 5~50 중량%, 바람직하게는 10~40 중량% 범위에서 사용가능하다.

**【보정대상항목】 식별번호 33****【보정방법】 정정****【보정내용】**

상기 수산화물 형태의 촉매 성분은 나노크기의 실리카 입자의 존재하에서 수열 속성되는 과정에서 결정성을 가지는 혼합 산화물의 형태로 결정화하며, 이때 나노크기의 실리카 입자는 촉매 성분의 결정 크기를 조절하는 주요 역할을 하게 된다. 이때 실리카 입자 자체는 겔화가 진행되어 촉매 입자를 응집시키는 역할을 동시에 수행함으로써 수세 등 후처리 과정을 원활하게 해준다. 이와 같이 나노크기의 실리카 입자를 사용함으로써 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매는 X선 선폭증가 분석법(X-ray line broadening analysis)에 의한 X-선 회절 분광기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)로 분석시 산화구리 결정 지름이 50 nm 이하인 나노 막대형 결정 입자를 얻을 수 있고 이 입자의 BET 비표면적은 80 m<sup>2</sup>/g 이상이며, 열적으로 안정하다.

**【보정대상항목】 식별번호 42****【보정방법】 정정****【보정내용】**

이러한 문제점이 발생하지 않도록, 반응온도는 200 내지 400℃, 바람직하게는 220 내지 350℃에서, 반응압력은 상압 내지 20기압, 바람직하게는 상압 내지 10기압의 범위에서, 실시한다. 상기 범위보다 높은 온도에서 반응을 수행하면 높은 전환율 및 반응생성성을 얻을 수는 있지만 생성된 감마-부티로락톤이 촉매 수소화 반응함에 따라 부탄올, 테트라하이드로퓨란 및 부탄산의 부산물이 생성되어 선택율이 크게 감소하며 촉매 자체

도 열화되어 비활성화되는 원인이 되기도 한다. 또한 상기 범위보다 낮은 온도에서 반응을 수행하면 전환율이 크게 감소되고 고비점 부산물의 침착(deposition)으로 촉매가 비활성화될 수 있다. 또한, 상기 범위보다 높은 압력에서 수행하면 고전환율을 얻을 수는 있지만 과수소화 반응 정도가 심화되어 부탄올, 프로판올, 테트라하이드로퓨란 등으로의 부반응 분율이 증가되어 바람직하지 못하며, 상압 이하의 낮은 압력에서는 전환율이 매우 낮아지는 문제점이 있다.

【보정대상항목】 식별번호 51

【보정방법】 정정

【보정내용】

질산구리( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 400g, 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 34.6g 및 질산망간( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 3.21g을 3L의 증류수에 녹인 용액에 16 중량%의 수산화나트륨 수용액을 천천히 가하여 공침시켜 슬러리 용액을 제조하였다. 이 슬러리 용액에 콜로이드 실리카 수용액(Ludox SM-30, 실리카 30 중량% 함유) 158g을 가한 뒤 80℃에서 6시간 동안 숙성시켰다. 침전된 슬러리 용액에서 나트륨을 제거하기 위하여 증류수로 충분히 세척하고 여과하였다. 여과된 케익(cake)의 함수율이 45 ~ 50%가 될 때까지 40 ~ 60℃에서 건조시킨 뒤 압출 성형하였다. 압출 성형된 고형물을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후 550℃에서 5시간 동안 소성하여 표제 구성을 가지는 산화물 상태의 촉매를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 54

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조예 1의 촉매 1과 동일한 조성을 가지는 촉매 분말을 제조하나, 실리카의 함량이 20 중량%인 촉매 분말을 먼저 제조한 후 실리카 5 중량%에 해당하는 양의 콜로이드 실리카 수용액(Ludox AS-40, 암모늄 안정형, 실리카 40 중량% 함유)을 가하여 불 밀링하여 표제 조성을 가지는 촉매 산화물을 제조한 후, 이를 기공율 50%, 비표면적이 1m<sup>2</sup>/g 이하인 5mm 크기의 알루미나-실리케이트 담체에 담지시켜(담지율: 11 중량%) 건조한 후 550℃에서 5시간 동안 소성시킴으로써 담지된 형태의 촉매를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 57

【보정방법】 정정

【보정내용】

【표 1】

반응 시간 (hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /MAN (몰비)	반응온 도 (℃)	반응 압 력 (기압)	SAn 대비		SAn 대비 선택도(%)						
					전환율 (%)	GBL 선택율 (%)	PrAL	PrOH	BuAL	THF	BuOH	PrA	BuA
24	0.1	35	255.2	1	98.97	96.75	-	0.25	0.01	0.83	0.89	0.58	0.69
200	0.1	35	254.1	2	99.61	96.52	-	0.11	-	1.58	0.88	0.22	0.70
300	0.1	45	254.2	2	99.20	96.56	-	0.12	-	1.27	1.10	0.20	0.76
335	0.1	35	251.3	3	99.75	95.57	-	0.09	-	2.54	0.93	0.19	0.68
365	0.1	45	251.5	3	99.66	95.74	-	0.16	-	2.0	1.38	0.19	0.53
390	0.1	55	251.1	3	99.54	95.98	-	0.22	0.01	1.46	1.73	0.12	0.48
432	0.1	55	254.5	2	99.03	96.48	-	0.22	-	0.99	1.59	0.16	0.56

【보정대상항목】 식별번호 58

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 표에서, WHSV: weight hourly space velocity, SAn: 무수석신산, PrAL: 프로피온알데하이드(propionaldehyde), PrOH: 프로판올, BuAl: 부틸알데하이드(Butylaldehyde), THF: 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), BuOH: 부탄올, PrA: 프로피온산(propionic acid), BuA: 부타노산(Butanoic acid), GBL: 감마-부티로락톤(gamma-Butyrolactone)을 각각 나타내며, 전환율은 축차반응에서 수소화 정도를 나타내기 위해 무수말레인산의 일차 수소화 생성물인 무수석신산(SAn)의 함량을 기준으로 표시하였으며, 무수말레인산 자체의 전환율은 거의 100%를 나타내었다.

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

- (1) 구리 염, 아연 염 및 망간 염의 혼합 수용액을 제조한 후 여기에 알칼리 수용액을 가하여 상기 구리, 아연 및 망간 성분들을 하이드로 겔 형태로 공침시키는 단계;
  - (2) 상기 생성된 공침액에 나노크기의 실리카를 첨가하는 단계;
  - (3) 상기 혼합 슬러리를 수열 숙성시키는 단계; 및 선택적으로
  - (4) 숙성된 슬러리 용액을 여과하여 침전물을 분리하고 세정하는 단계; 및
  - (5) 세정된 침전물을 건조 및 성형하는 단계;
- 를 포함하는, 제1항에 따른 수소화 반응촉매의 제조 방법.



## 【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.10
【제출인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【사건과의 관계】	출원인
【제출인】	
【명칭】	애경유화 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003279-9
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	1999-056335-1
【포괄위임등록번호】	2001-047038-9
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	1999-017856-2
【포괄위임등록번호】	2001-047037-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0022029
【출원일자】	2002.04.22
【심사청구일자】	2002.04.22
【발명의 명칭】	수소화 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0120535-57
【접수일자】	2002.04.22
【보정할 서류】	명세서등

**【보정할 사항】****【보정대상항목】**

별지와 같음

**【보정방법】**

별지와 같음

**【보정내용】** 별지와 같음**【취지】**

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

위정호 (인) 대리인

장성구 (인)

**【수수료】****【보정료】**

0 원

**【추가심사청구료】**

0 원

**【기타 수수료】**

0 원

**【합계】**

0 원

**【첨부서류】**

1. 기타첨부서류[명세서 보정서]\_1통

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

제2항에 있어서,

단계 (2)에서, 나노크기의 실리카가 콜로이달 실리카이고, 상기 콜로이달 실리카가 암모늄 이온( $\text{NH}_4^+$ ) 이나 나트륨이온( $\text{Na}^+$ ) 또는 다른 알칼리 금속으로 안정화되고, 입자 크기가 4~60 nm, 표면적이 100~600  $\text{m}^2/\text{g}$  이며, 농도가 실리카를 기준으로 1 내지 60 중량% 범위 내에 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

## 【서지사항】

**【서류명】** 명세서 등 보정서  
**【수신처】** 특허청장  
**【제출일자】** 2003.02.27  
**【제출인】**  
**【명칭】** 한국화학연구원  
**【출원인코드】** 3-1998-007765-1  
**【사건과의 관계】** 출원인  
**【제출인】**  
**【명칭】** 애경유화 주식회사  
**【출원인코드】** 1-1998-003279-9  
**【사건과의 관계】** 출원인  
**【대리인】**  
**【성명】** 위정호  
**【대리인코드】** 9-1999-000368-8  
**【포괄위임등록번호】** 1999-056335-1  
**【포괄위임등록번호】** 2001-047038-9  
**【대리인】**  
**【성명】** 장성구  
**【대리인코드】** 9-1998-000514-8  
**【포괄위임등록번호】** 1999-017856-2  
**【포괄위임등록번호】** 2001-047037-1  
**【사건의 표시】**  
**【출원번호】** 10-2002-0022029  
**【출원일자】** 2002.04.22  
**【심사청구일자】** 2002.04.22  
**【발명의 명칭】** 수소화 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법  
**【제출원인】**  
**【접수번호】** 1-1-02-0120535-57  
**【접수일자】** 2002.04.22  
**【보정할 서류】** 명세서등

【보정할 사항】

【보정대상항목】

별지와 같음

【보정방법】

별지와 같음

【보정내용】 별지와 같음

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인  
위정호 (인) 대리인 .  
장성구 (인)

【수수료】

【보정료】

0 원

【추가심사청구료】

0 원

【기타 수수료】

0 원

【합계】

0 원

【첨부서류】

1. 기타첨부서류[명세서 보정서]\_1통

【보정대상항목】 식별번호 27

【보정방법】 정정

【보정내용】

(2) 슬러리액에 실리카 첨가

【보정대상항목】 식별번호 28

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 생성된 공침액에 나노크기의 실리카를 첨가하여 혼합 슬러리를 제조하는 공정이다. 본 발명에서 사용되는 실리카는 콜로이달 실리카, 실리카졸 또는 물유리와 같은 실리카가 있으며, 이중에서 콜로이달 실리카가 바람직하며, 특히 pH 8 내지 10, 표면적 100 내지 600  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 암모니아 또는 나트륨으로 안정화된 입자크기가 4 내지 60 나노 사이즈의 콜로이달 실리카가 가장 바람직하다.

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

콜로이달 실리카가 암모늄 이온( $\text{NH}_4^+$ ) 이나 나트륨이온( $\text{Na}^+$ ) 또는 다른 알칼리 금속으로 안정화되고, 입자 크기가 4~60 nm, 표면적이 100~600  $\text{m}^2/\text{g}$  이며, 농도가 실리카를 기준으로 1 내지 60 중량% 범위 내에 있는 것은 어느 것이나 사용될 수 있으며, 상용제품으로서 루독스(Ludox, 듀폰사), 날코그(Nalcoag, 날코(Nalco)사), 스노우텍스(Snowtex, 닛산케미칼(Nissan chemical)사) 등이 있다.

## 【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.04.23
【제출인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【사건과의 관계】	출원인
【제출인】	
【명칭】	애경유화 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003279-9
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	1999-056335-1
【포괄위임등록번호】	2001-047038-9
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	1999-017856-2
【포괄위임등록번호】	2001-047037-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0022029
【출원일자】	2002.04.22
【심사청구일자】	2002.04.22
【발명의 명칭】	수소화 · 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용 하여무 수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0120535-57
【접수일자】	2002.04.22
【보정할 서류】	명세서등

**【보정할 사항】****【보정대상항목】**

별지와 같음

**【보정방법】**

별지와 같음

**【보정내용】** 별지와 같음**【취지】**

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

위정호 (인) 대리인

장성구 (인)

**【수수료】****【보정료】**

0 원

**【추가심사청구료】**

0 원

**【기타 수수료】**

0 원

**【합계】**

0 원

**【첨부서류】**

1. 기타첨부서류[명세서 보정서]\_1통



【보정대상항목】 식별번호 24

【보정방법】 정정

【보정내용】

(1) 혼합 용액의 조제 및 공침

【보정대상항목】 식별번호 27

【보정방법】 정정

【보정내용】

(2) 슬러리액에 실리카 첨가

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002.04.22
【발명의 명칭】	수소화 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법
【발명의 영문명칭】	HYDROGENATION CATALYSTS, PREPARATION THEREOF, AND METHOD FOR THE PREPARATION OF GAMMA-BUTYROLACTONE FROM MALEIC ANHYDRIDE USING THE CATALYST
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【출원인】	
【명칭】	애경유화 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003279-9
【대리인】	
【성명】	위정호
【대리인코드】	9-1999-000368-8
【포괄위임등록번호】	1999-056335-1
【포괄위임등록번호】	2001-047038-9
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	1999-017856-2
【포괄위임등록번호】	2001-047037-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이정호
【성명의 영문표기】	LEE, Jung Ho
【주민등록번호】	520520-1634314
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 117-402
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

김형록

**【성명의 영문표기】**

KIM,Hyung Rok

**【주민등록번호】**

550920-1036215

**【우편번호】**

305-340

**【주소】**

대전광역시 유성구 도룡동 391 타운아파트 6-207

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

한요한

**【성명의 영문표기】**

HAN,Yo Han

**【주민등록번호】**

590206-1670822

**【우편번호】**

305-333

**【주소】**

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 127-1208

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

정석종

**【성명의 영문표기】**

JEONG,Suk Jong

**【주민등록번호】**

590810-1408617

**【우편번호】**

305-755

**【주소】**

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 127-1407

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

최낙모

**【성명의 영문표기】**

CHOI,Nak Mo

**【주민등록번호】**

570310-1529119

**【우편번호】**

680-043

**【주소】**

울산광역시 남구 야음3동 700-1 애경유화 사택2호

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

우항수

**【성명의 영문표기】**

WOO,Hang Soo

**【주민등록번호】**

650720-1347651

【우편번호】	680-767
【주소】	울산광역시 남구 삼산동 삼신현대아파트 107-603
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김인기
【성명의 영문표기】	KIM, In Ki
【주민등록번호】	681226-1850511
【우편번호】	680-014
【주소】	울산광역시 남구 신정4동 804-5
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 위정호 (인) 대리인 장성구 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	1 면 1,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	15 항 589,000 원
【합계】	619,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 수소화 반응촉매 및 이의 제조방법, 및 이를 이용한 감마-부티로락톤의 제조방법에 관한 것으로, 산화구리, 산화아연 및 산화망간의 전구체 입자를 실리카로 안정화시켜 제조된 본 발명의 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법은 반응물에 대한 수소의 저 몰비 운전 조건하에서 고선택율, 고수율 및 고생산성을 나타내며, 촉매의 수시 재활성화 조작을 수행하지 않고도 장기간 안정적으로 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조할 수 있다:

## 【화학식 1】



상기 식에서, a, b, c 및 d는 중량을 기준으로 표시되며, a는 20 내지 90이고, b는 0.01 내지 10이고, c는 0.01 내지 5이고, d는 5 내지 50이다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

수소화 반응촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법{HYDROGENATION CATALYSTS, PREPARATION THEREOF, AND METHOD FOR THE PREPARATION OF GAMMA-BUTYROLACTONE FROM MALEIC ANHYDRIDE USING THE CATALYST}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 무수말레인산(MAn)으로부터 감마-부티로락톤(GBL)을 제조하는데 사용되는 수소화 촉매 및 그의 제조방법, 및 이 촉매를 이용하여 감마-부티로락톤을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 데 있어서 수소화 반응에 유용한 촉매와 이를 이용하여 무수말레인산을 저온, 저압 및 수소/무수말레인산의 낮은 몰비의 온화한 반응조건에서 고선택성, 고수율 및 장기간 안정적으로 감마-부티로락톤을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

<2> 감마-부티로락톤은 피롤리돈이나 N-메틸피롤리돈과 같은 용매와 N-비닐피롤리돈, 폴리비닐피롤리돈, 부탄디올, 테트라하이드로퓨란 등의 합성 중간체로서, 농약, 의약, 염료, 석유화학, 전자산업 등 다양한 분야에서 사용되는 중요한 원료이다.

<3> 일반적인 감마-부티로락톤의 제조방법으로서, 부탄디올의 탈수소법과 무수말레인산의 직접 수소화법이 있으며, 최근에는 무수말레인산을 촉매하에서 기상 수소화하여

감마-부티로락톤을 제조하는 방법이 경제적이라는 점에서 수많은 촉매 및 이를 이용한 공정들이 시도되어 왔다.

<4> 무수말레인산을 기상 수소화하는 촉매로는 구리를 주성분으로 하는 촉매가 주로 사용되고 있다. 예를 들면 미국특허 제3,065,713호에는 Cu-Cr계 촉매가 제안되고 있으나 감마-부티로락톤으로의 전환율과 선택도가 낮아서 상당량의 미반응 무수석신산을 회수 재사용해야 하는 문제점이 있다. 이러한 Cu-Cr계 촉매의 문제점을 개선하기 위하여, 미국특허 제5,698,713호 및 유럽특허 제332,140호에는 각각 Cu-Zn-Cr계 촉매 및 Cu-Zn-Cr-Al계 촉매를 제시하고 있으나, 이들도 촉매 성능, 장기 반응 안정성 및 감마-부티로락톤의 생산성 측면에서 만족스럽지 못하다. 미국특허 제5,536,849호에서는 Cu, Cr 및 Si를 활성화시킨  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 로 이루어진 촉매를 이용하여 감마-부티로락톤에 대한 높은 선택성을 획득하였으나, 장기 반응 안정성이 낮아 개선이 필요하다. 또한, 크롬을 함유한 폐촉매의 처리 문제 및 성능 개량을 목적으로, 독일특허 제1,168,220호에서는 환원된 Cu-Zn계 촉매가 제안되고 있으나 이는 Cu-Cr계 촉매에 비해 성능 개량효과가 미미하다.

<5> 한편, 미국특허 제5,347,021호에서는 Cu-Zn-Al 산화물로 이루어진 촉매상을 이용하여 감마-부티로락톤의 비교적 높은 선택성과 수율 및 장기 반응 안정성을 얻

고 있으나, 반응 개시 후 일정시간이 경과하면 고온에서 촉매를 재생하는 조작이 필요하며, 이후에도 촉매 활성을 유지하기 위해서 수시로 재활성화를 해야 한다는 단점을 가지며, 또한 반응물중 수소 대 무수말레인산의 몰비가 200 : 1 이상의 높은 수준에서 운전되고 있어 경제적이지 못하다. 미국특허 제6,008,375호에는  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ -그래파이트(graphite)로 구성된 촉매로 감마-부티로락톤에 대한 높은 선택성과 수율 및 장기 반응 안정성을 보고하고 있으나, 공정을 공업적으로 적용시키기 위해서는 반응 생산성의 증가, 보다 낮은 반응 온도 및 반응물에 대한 수소 몰비 감소에 의한 반응 조건 완화 등이 요구된다.

<6> 이와 같이, 무수말레인산의 직접 수소화 공정에서는 촉매의 코킹(cocking)에 의한 잦은 재활성화 조작의 번거로움과 반응열로 인한 촉매의 소결(sintering)로 인해 촉매의 선택성과 전환율이 감소되고 나아가 촉매의 수명이 짧은 문제점이 있으며, 공업적인 측면에서 무수말레인산의 기상 수소화 공정은, 크롬 성분을 다량 함유한 촉매를 사용함에 따라 환경적으로 문제가 되며, 또한 감마-부티로락톤을 제조하는 기상 수소화 공정에서 수소 대 무수말레인산의 몰비가 과도하게 높은 조건에서 운전되어야 하고, 반응 생산성이 비교적 낮으며 감마-부티로락톤으로의 전환율 및 선택도 측면에서 개선의 필요성이 있다.

<7> 이러한 종래의 문제점을 개선하기 위하여, 본 발명자들은 무수말레인산의 기상 수소화 촉매로서, 나노 크기를 갖는 산화구리( $\text{CuO}$ ) 전구체 입자를 콜로이달 실리카로 안정화시켜 제조된  $\text{Cu-SiO}_2$ 계 촉매를 개발하여 대한민국 특허출원 제2000-42410호(대한민국 공개특허 제2002-8600호)로서 출원한 바 있다. 그러나 상기 촉매를 이용한 파이롯트 플랜트(pilot plant) 운전 결과, 반응물에 대한 수소의 저 몰비 운전시 반응 온도와 압력



등의 조건 변화에 촉매 활성이 민감하여 운전조건이 까다로우며, 반응 생성물중 과도하게 발생된 부탄산이 정제 공정에서 감마-부티로락톤의 정제를 어렵게 하며 정제 효율을 감소시키는 등의 문제점이 발견되었다.

<8> 이에, 본 발명자들은 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하기 위한 수소화 촉매 및 그 제조방법에 있어서 주성분인 산화구리에 산화아연 및 산화망간을 혼합하고 여기에 나노크기의 실리카를 적용함으로써, 무수말레인산에 대한 수소의 공급비가 낮은 조건에서도 고선택성, 고수율 및 높은 생산성을 나타내며, 장기 반응 안정성이 우수한 동시에 사용한 촉매의 환경부하가 적은 기상 수소화 촉매 및 이의 제조방법을 개발하기에 이른 것이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서, 본 발명의 목적은 산화구리( $\text{CuO}$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 및 산화망간( $\text{MnO}$ )을 나노 크기의 실리카로 안정화시켜 제조함으로써, 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는데 사용되는 열적으로 안정하며 고효율인 무수말레인산의 기상 수소화 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 상기 기상 수소화 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

## 【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤의 제조에 사용되는 수소화 반응촉매 및 이의 제조방법, 및 이를 이용한 감마-부티로락톤의 제조방법을 제공한다:

<12> 화학식 1

<13>  $\text{CuO}(a)\text{ZnO}(b)\text{MnO}_2(c)\text{SiO}_2(d)$

<14> 상기 식에서, a, b, c 및 d는 중량을 기준으로 표시되며, a는 20 내지 90이고, b는 0.01 내지 10이고, c는 0.01 내지 5이고, d는 5 내지 50이다.

<15> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<16> 상기 화학식 1로 표시되는, 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤의 제조에 사용되는 수소화 반응촉매는 구리-실리카를 주성분으로 가지며, 아연 및 망간 산화물을 포함한다.

<17> 상기 촉매에 있어서, 산화구리는 20 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 내지 80 중량% 범위로 포함된다. 아연 및 망간 산화물은 산화구리의 활성을 완화시켜 과수소화 반응을 억제시키는 역할을 하며, 아연 산화물은 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 7 중량% 범위로 포함되며, 망간 산화물은 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량% 범위로 포함된다. 이때 산화아연은 구리 성분을 개량하는 목적으로 첨가되는 것으로, 통상의 CuO/ZnO 촉매에서의 아연과는 구별된다.

<18> 본 발명의 방법에서 사용되는 실리카는 구리, 아연 및 망간 산화물을 안정화시키는 역할을 하며, 상기 촉매중에서 실리카의 함량(d)은 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량% 범위의 값을 갖는다.

<19> 본 발명은 또한 (1) 구리 염, 아연 염 및 망간 염의 혼합 수용액을 제조한 후 여기에 알칼리 수용액을 가하여 상기 구리, 아연 및 망간 성분들을 하이드로 겔 형태로 공침시키는 단계; (2) 상기 생성된 공침액에 나노크기의 실리카를 첨가하는 단계; (3) 상기 혼합 슬러리를 수열 숙성시키고; 및 선택적으로 (4) 숙성된 슬러리 용액을 여과하여 침전물을 분리하고 세정하는 단계; (5) 세정된 침전물을 건조 및 성형하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1의 수소화 반응촉매의 제조방법을 제공한다:

<20> 화학식 1

<21>  $\text{CuO(a)ZnO(b)MnO}_2\text{(c)SiO}_2\text{(d)}$

<22> 상기 식에서, a, b, c 및 d는 중량을 기준으로 표시되며, a는 20 내지 90이고, b는 0.01 내지 10이고, c는 0.01 내지 5이고, d는 5 내지 50이다.

<23> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 제조 공정을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<24> (1) 혼합 슬러리 용액의 조제 및 공침

<25> 본 발명의 수소화 반응촉매는 구성 성분인 구리, 아연, 망간을 각각의 염, 예를 들면 질산염 또는 염산염과 같은 수용성 염을 물에 용해시켜 혼합한 후 공침시키는 방법으로 제조되며, 실리카 담체에 담지시키는 통상의 촉매 제조법으로는 제조될 수 없다. 이때 상기 수용성 염의 농도는 각각 5 ~ 25 중량%로 조절하고, 슬러리 용액의 온도는 공

침시 하이드로 겔 형태를 유지할 수 있도록 1 ~ 30℃ 범위에서 일정하게 유지되는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에서 사용되는 알칼리 수용액은 공침제로 사용되며, 구체예로는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산암모늄 및 중탄산암모늄의 수용액 또는 적당한 알칼리 수용액이 있으며, 이들은 구리, 아연, 망간 성분을 혼합 수산화물 또는 수산화 탄산염 형태로 공침시킨다. 이때 공침제의 사용량은, 제조된 슬러리 용액의 pH가 6 내지 9의 범위를 유지하도록 사용되는 것이 바람직하다.

<27> (2) CuO/ZnO/MnO/실리카 혼합 슬러리 조제

<28> 상기 생성된 공침액에 나노크기의 실리카를 첨가하여 혼합 슬러리를 제조하는 공정이다. 본 발명에서 사용되는 실리카는 콜로이달 실리카, 실리카졸 또는 물유리와 같은 실리카가 있으며, 이 중에서 콜로이달 실리카가 바람직하며, 특히 pH 8 내지 10, 표면적 100 내지 300 m<sup>2</sup>/g이고, 암모니아 또는 나트륨으로 안정화된 입자크기가 4 내지 60 나노 사이즈의 콜로이달 실리카가 가장 바람직하다.

<29> 상기 실리카의 사용량은 촉매의 사용량은 산화물 상태의 최종 촉매를 기준으로 5~50 중량%, 바람직하게는 10~40 중량% 범위에서 사용가능하다.

<30> 콜로이달 실리카가 암모늄 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 이나 나트륨이온(Na<sup>+</sup>) 또는 다른 알칼리 금속으로 안정화되고, 입자 크기가 4~60 nm, 표면적이 100~300 m<sup>2</sup>/g 이며, 농도가 실리카를 기준으로 1 내지 60 중량% 범위 내에 있는 것은 어느 것이나 사용될 수 있으며, 상용제품으로서 루독스(Ludox, 듀폰사), 날코그(Nalcoag, 날코(Nalco)사), 스노우텍스(Snowtex, 닛산케미칼(Nissan chemical)사) 등이 있다.

## &lt;31&gt; (3) 수열 숙성 공정

<32> 상기 혼합 실리카 슬러리 용액을 50~100℃에서 0.5시간 이상 동안 수열 숙성한다.

<33> 상기 수산화물 형태의 촉매 성분은 나노크기의 실리카 입자의 존재하에서 수열 숙성되는 과정에서 결정성을 가지는 혼합 산화물의 형태로 결정화하며, 이때 나노크기의 실리카 입자는 촉매 성분의 결정 크기를 조절하는 주요 역할을 하게 된다. 이때 실리카 입자 자체는 겔화가 진행되어 촉매 입자를 응집시키는 역할을 동시에 수행함으로써 수세 등 후처리 과정을 원활하게 해준다. 이와 같이 나노크기의 실리카 입자를 사용함으로써 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매는 X선 선폭증가 분석법(X-ray line broadening analysis)에 의한 X-선 회절 분광기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)로 분석시 산화구리 결정 지름이 50 nm 이하인 나노 막대형 결정 입자를 얻을 수 있고 이 입자의 BET 비표면적은 80 m<sup>2</sup>/g 이상이며, 열적으로 안정하다.

## &lt;34&gt; (4) 분리 및 세정

<35> 상기 숙성된 슬러리 용액을 여과한 후, 침전물을 분리하고 탈이온수로 세정하여 과잉의 나트륨이나 암모늄 이온 및 음이온을 제거한다. 이때 공침제 및 콜로이달 실리카의 안정제로 사용된 알칼리성 양이온의 농도는 건조된 촉매 입자를 기준으로 1000 ppm 이하, 바람직하게는 500 ppm 이하가 되도록 제어한다.

## &lt;36&gt; (5) 건조 및 성형

<37> 상기와 같이 하여 얻은 촉매 물질은 100 내지 200℃에서 3 내지 30시간 동안 건조한 후 성형된다.

<38> 성형 방법은 최종 성형체 촉매에서의 촉매 성분의 입자 크기, 모양, 벌크 밀도, 촉매 유효성분의 담지량 등에 따라 선택되며, 그 예로서 압출법, 타정법, 담지법 등이 있다. 예를 들면, 침전물의 케익을 얻고 함수율을 45 ~ 50% 범위에서 조절하여 건조한 후 직접 압출 성형하거나, 분사 건조(spray drying)법을 이용해 분말을 얻은 후 타정(tableting)하는 방법으로 성형할 수 있으며, 또는 거대 기공을 갖는 담체에 담지시키는 방법으로 성형할 수도 있다.

<39> 상기 성형된 촉매는 200 내지 900℃, 바람직하게는 300 내지 750℃에서 2 내지 10 시간 동안 소성한다. 소성된 산화물 상태의 촉매를 수소화 반응에 이용할 경우에는 수소 또는 수소함유 기체로 150 내지 450℃에서 1 내지 20시간 동안 활성화시킨 후에 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 이러한 활성화 공정은 소성된 산화물 상태의 촉매를 반응기에 충전하고 수소 또는 수소함유 기체를 질소나 아르곤으로 희석시킨 기체를 흘려보내면서 실시하며, 이때 촉매의 환원과정에서 발생하는 열에 의해 촉매가 열화를 입지 않도록 수소농도, 기체유량, 승온속도 등을 적절히 조절하여야 한다.

<40> 본 발명은 또한 상기와 같이 제조된 상기 화학식 1의 수소화 반응촉매를 이용하여 무수말레인산을 수소화 반응시킴에 따라 감마-부티로락톤을 제조하는 방법을 제공한다.

<41> 무수말레인산의 기상 수소화반응은 고정상 관형반응기에서 무수말레인산 및 무수석신산의 90% 이상의 전환율, 바람직하게는 98% 이상의 전환율에서 80% 이상의 선택율, 바람직하게는 90 내지 95% 이상의 선택율, 또는 그 이상으로 감마-부티로락톤을 제조할 수 있는 반응조건에서 실시하여야 한다. 이는 전환율이 낮을 경우 미반응 무수석신산에 의해 반응기와 생성물 포집기에 막힘(blocking) 현상이 일어나 공정 운전이 심각한 장애를 일으키기 때문이다.

<42> 이러한 문제점이 발생하지 않도록, 반응온도는 200 내지 400℃, 바람직하게는 220 내지 350℃에서, 반응압력은 상압 내지 20기압, 바람직하게는 상압 내지 10기압의 범위에서, 실시한다. 상기 범위보다 높은 온도에서 반응을 수행하면 높은 전환율 및 반응생산을 얻을 수는 있지만 생성된 감마-부티로락톤이 촉매 수소화 반응함에 따라 부탄올, 테트라하이드로퓨란 및 부탄산의 부산물이 생성되어 선택율이 크게 감소하며 촉매 자체도 열화되어 비활성화되는 원인이 되기도 한다. 또한 상기 범위보다 낮은 온도에서 반응을 수행하면 전환율이 크게 감소되고 고비점 부산물의 침착(deposition)으로 촉매가 비활성화될 수 있다. 또한, 상기 범위보다 낮은 압력에서 수행하면 고전환율을 얻을 수는 있지만 과수소화 반응 정도가 심화되어 부탄올, 프로판올, 테트라하이드로퓨란 등의 부반응 분율이 증가되어 바람직하지 못하며, 상압 이하의 낮은 압력에서는 전환율이 매우 낮아지는 문제점이 있다.

<43> 본 발명에 따른 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법은 반응기압이 50 내지 100기압에서 수행되는 종래 방법에 비해 현저하게 낮은 압력, 즉 상압 내지 20기압에서 수행됨에 따라 공정 운전이 편리하고 경제적이다.

<44> 본 발명에 따른 상기 촉매를 이용한 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법에 있어서, 발생하는 반응열을 제거하기 위해 관형 반응기의 초입 부분에 담지 촉매를 사용한다. 무수말레인산으로부터의 감마-부티로락톤의 제조시, 반응열은 약 59 Kcal/몰이며, 기상 공정에 있어 이러한 반응열의 적절한 제거는 촉매의 열화 방지, 선택성 유지, 무수말레인산에 대한 수소의 낮은 몰비 유지 및 조업의 안정성 확보를 위해 중요하다.

- <45>      상기 담지 촉매는, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 모성분 분말을, 기공율이 40% 이상이고, 비표면적이 1 m<sup>2</sup>/g 이하인 담체에 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 범위로 담지시켜 제조된다. 상기 담체로는 알루미나-실리카이트, 알루미나, 지르코니아 등이 사용될 수 있다. 이렇게 제조된 담지 촉매는 수소화 반응시 발생하는 반응열을 제거하기 위한 목적으로, 반응기의 초입부에 충전시켜 사용하며, 이때 충전량은 전체 촉매층 높이의 1/10 내지 1/2, 바람직하게는 1/7 내지 1/3 범위의 양으로 충전시킨다.
- <46>      무수말레인산은 가열된 반응 공간에 적당량 공급하여 기화시켜 반응시키거나, 반응에 사용되는 수소를 이용하여 기화기에서 분무노즐을 통해 기화시킨 후 반응기에 공급한다. 기화기에 공급되는 반응물로는 약 80℃의 용융된 무수말레인산을 사용하거나 또는 생성물에 무수말레인산을 녹여 20 내지 70 중량%의 무수말레인산이 함유된 감마-부티로락톤 용액을 사용할 수 있다.
- <47>      무수말레인산에 대한 수소의 몰비는 촉매의 고활성, 고선택성 유지와 반응생산성 향상 및 무수말레인산의 기화 촉진을 위해 높은 편이 좋지만, 과잉 수소를 회수하여 재사용하는 비용이 크게 증가하는 문제점이 있으므로, 바람직한 수소/무수말레인산의 몰비는 20:1 내지 100 : 1, 더욱 바람직하게는 25:1 내지 60:1의 범위이다.
- <48>      본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.



## &lt;49&gt; 실시예

<50> 제조예 1: 촉매 1 [ $\text{CuO}(69.5)\text{ZnO}(5)\text{MnO}_2(0.5)\text{SiO}_2(25)$ ]의 제조<51> 질산구리( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 400g, 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 34.6g 및

질산망간( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 3.21g을 3L의 증류수에 녹인 용액에 16 중량%의 수산화나트륨 수용액을 천천히 가하여 공침시켜 슬러리 용액을 제조하였다. 이 슬러리 용액에 콜로이달 실리카 수용액(Ludox SM-30, 실리카 30 중량% 함유) 158g을 가한 뒤 80℃에서 6시간 동안 숙성시켰다. 침전된 슬러리 용액에서 나트륨을 제거하기 위하여 증류수로 충분히 세척하고 여과하였다. 여과된 케익(cake)의 함수율이 50 ~ 55%가 될 때까지 40 ~ 60℃에서 건조시킨 뒤 압출 성형하였다. 압출 성형된 고형물을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후 550℃에서 5시간 동안 소성하여 표제 구성을 가지는 산화물 상태의 촉매를 제조하였다.

<52> 상기 촉매 산화물을 XRD 분석하였으며, 그 결과 산화구리( $\text{CuO}$ )의 결정 크기는 5 nm 이고 BET 비표면적은 205  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.<53> 제조예 2: 촉매 2 [ $\text{CuO}(69.5)\text{ZnO}(5)\text{MnO}_2(0.5)\text{SiO}_2(25)$ ]의 제조<54> 제조예 1의 촉매 1과 동일한 조성을 가지는 촉매 분말을 제조하나, 실리카의 함량이 20 중량%인 촉매 분말을 먼저 제조한 후 실리카 5 중량%에 해당하는 양의 콜로이달 실리카 수용액(Ludox AS-40, 암모늄 안정형, 실리카 40 중량% 함유)을 가하여 불 밀링하여 표제 조성을 가지는 촉매 산화물을 제조한 후, 이를 기공율 50%, 비표면적이  $1\text{g}^{-1}$  이

하인 5mm 크기의 알루미나 담체에 담지시켜(담지율: 11 중량%) 건조한 후 550℃에서 5시간 동안 소성시킴으로써 담지된 형태의 촉매를 제조하였다.

<55> 실시예 1: 무수말레인산(MAn)의 기상 수소화 반응

<56> 내경 1인치, 길이 1.2m인 스테인레스 반응기에 제조예 1의 촉매(1) 144ml을 반응기 하부에 충전하고, 촉매(2) 36ml을 반응기 상층부에 충전한 후, 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합가스를 흘러 보내면서 촉매층에서 10도 이상의 열점이 발생하지 않도록 서서히 승온하였으며, 300℃에서 12시간 동안 환원시켰다. 이후 반응기 온도를 낮추고 60 중량%의 무수말레인산 함유 감마-부티로락톤 용액을 기화기에서 수소가스로 분무 기화시켜 제조된 혼합가스를 반응기 상부로부터 공급하면서 반응시켰다. 이때 반응 조건의 변화에 따른 촉매 성능 실험 결과를 표 1에 나타내었다.

<57> 【표 1】

반응 시간 (hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /MAN (몰비)	반응온 도 (℃)	반응 압력 (기압)	SAn 대비		SAn 대비 선택도(%)						
					전환율 (%)	GBL 선택율 (%)	PrAL	PrOH	BuAL	THF	BuOH	PrA	BuA
24	0.1	35	255.2	1	98.97	96.75	-	0.25	0.01	0.83	0.89	0.58	0.69
200	0.1	35	254.1	2	99.61	96.52	-	0.11	-	1.58	0.88	0.22	0.70
335	0.1	45	254.2	2	99.20	96.56	-	0.12	-	1.27	1.10	0.20	0.76
335	0.1	35	251.3	3	99.75	95.57	-	0.09	-	2.54	0.93	0.19	0.68
365	0.1	45	251.5	3	99.66	95.74	-	0.16	-	2.0	1.38	0.19	0.53
390	0.1	55	251.1	3	99.54	95.98	-	0.22	0.01	1.46	1.73	0.12	0.48
432	0.1	55	254.5	2	99.03	96.48	-	0.22	-	0.99	1.59	0.16	0.56

<58> 상기 표에서, WHSV: weight hourly space velocity, SAn: 무수석신산, PrAL: 프로피온알데하이드(propionaldehyde), PrOH: 프로판올, BuAl: 부틸알데하이드

(Butylaldehyde), THF: 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), BuOH: 부탄올, PrA: 프로피온산(propionic acid), BuA: 부타노산(Butanoic acid), GBL:  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -Butyrolactone)을 각각 나타내며, 전환율은 축차반응에서 수소화 정도를 나타내기 위해 무수말레인산의 일차 수소화 생성물인 무수석신산(SAn)의 함량을 기준으로 표시하였으며, 무수말레인산 자체의 전환율은 거의 100%를 나타내었다.

<59> 비교제조예 1: 촉매 CuO(76.5)SiO<sub>2</sub>(23.5)의 제조

<60> 모 성분으로서 산화구리만을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 절차에 의해 표제 조성을 가지는 촉매를 제조하였다.

<61> 비교실시에 1: 무수말레인산의 기상 수소화 반응

<62> 비교제조예 1에서 수득한 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 무수말레인산의 기상 수소화 반응을 실시하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<63> 【표 2】

반응 시간 (hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /MAN (몰비)	반응 온도 (℃)	반응 압력 (기압)	SAn 대비		SAn 대비 선택도(%)						
					전환율 (%)	GBL 선택율 (%)	PrAL	PrOH	BuAL	THF	BuOH	PrA	BuA
24	0.05	35	250.8	1	100	92.77	0.01	0.31	0.08	2.21	2.90	0.20	1.51
72	0.05	35	253.3	1	93.7	96.24	-	0.06	0.02	1.13	0.55	0.89	1.10
120	0.05	35	253.3	2	99.69	92.50	0.01	0.28	0.07	2.88	2.41	0.38	1.47
620	0.1	35	254.7	2	99.28	94.50	-	0.13	0.03	2.32	0.95	0.72	1.35
1340	0.1	35	255.2	2	97.87	95.65	-	0.05	0.02	2.08	0.48	0.78	0.94
1350	0.1	45	255.5	2	98.83	95.32	-	0.07	0.02	2.07	0.69	0.61	1.21
1460	0.1	55	255.2	2	99.83	93.94	-	0.2	0.05	1.88	2.02	0.3	1.59

<64>      상기 표 1 및 표 2로부터, 종래 기술에 따른  $\text{CuO}(76.5)\text{SiO}_2(23.5)$  촉매는 본 발명의 수소화 촉매  $\text{CuO}(a)\text{ZnO}(b)\text{MnO}_2(c)\text{SiO}_2(d)$ 에 비해 성능이 안정화되는 시간이 길고, 반응조건의 변화에 따른 활성 및 선택도 변화의 폭이 크고, 99% 이상의 고 전환율 운전 조건에서 선택도가 크게 감소함을 알 수 있다.

<65> 비교제조예 2: 촉매  $\text{CuO}(64)\text{ZnO}(23.5)\text{SiO}_2(12.5)$ 의 제조

<66>      모 성분으로서 산화망간 없이 산화구리 및 산화아연의 두 성분만을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 절차에 의해 표제 조성을 가지는 촉매를 제조하였다.

<67> 비교실시예 2: 무수말레인산의 기상 수소화 반응

<68>      비교제조예 2에서 수득한 촉매를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 무수말레인산의 기상 수소화 반응을 실시하였다.

<69>      내경이 1/2"인 반응기에서 공간 속도  $\text{WHSV} = 0.08\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{MAN}$  몰비 = 30, 반응 온도 250℃에서 반응을 실시한 결과, 무수말레인산 전환율 100%에서 감마-부티로락톤의 선택율이 58.4%, 무수석신산의 선택율이 36.5%이었다. 이 결과로부터, 모 성분으로서의 아연 성분의 과량 첨가에 따른 감마-부티로락톤 및 무수석신산의 선택율이 비교적 낮음을 알 수 있다.

**【발명의 효과】**

<70> 상술한 바와 같이, 본 발명의 촉매를 이용하여 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조하는 방법은 온화한 반응조건하에서 고선택도, 고수율 및 고생산성을 나타내며, 촉매의 수시 재활성화 조작을 수행하지 않고도 장기간 안정적으로 무수말레인산으로부터 감마-부티로락톤을 제조할 수 있으며, 또한 반응물에 대한 수소의 저 몰비 운전조건에서도 운전 변수의 변화에 따른 촉매 성능의 변화가 민감하지 않으므로 안정 조업을 가능하게 하며 실용성이 뛰어나고, 크롬을 사용하지 않으므로 환경친화적이다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

하기 화학식 1로 표시되는 수소화 반응촉매:

화학식 1



상기 식에서,

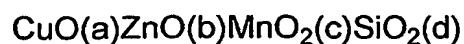
a, b, c 및 d는 중량을 기준으로 표시되며, a는 20 내지 90이고, b는 0.01 내지 10이고, c는 0.01 내지 5이고, d는 5 내지 50이다.

**【청구항 2】**

- (1) 구리 염, 아연 염 및 망간 염의 혼합 수용액을 제조한 후 여기에 알칼리 수용액을 가하여 상기 구리, 아연 및 망간 성분들을 하이드로 겔 형태로 공침시키는 단계;
- (2) 상기 생성된 공침액에 나노크기의 실리카를 첨가하는 단계;
- (3) 상기 혼합 슬러리를 수열 숙성시키는 단계; 및 선택적으로
- (4) 숙성된 슬러리 용액을 여과하여 침전물을 분리하고 세정하는 단계; 및
- (5) 세정된 침전물을 건조 및 성형하는 단계;

를 포함하는, 제1항에 따른 수소화 반응촉매의 제조 방법:

화학식 1



상기 식에서,

a, b, c 및 d는 중량을 기준으로 표시되며, a는 20 내지 90이고, b는 0.01 내지 10이고, c는 0.01 내지 5이고, d는 5 내지 50이다.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서,

단계 (1)에서 슬러리 용액의 온도가 1 내지 30℃의 범위이고, pH가 6 내지 9 범위로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 4】**

제2항에 있어서,

단계 (2)에서, 나노크기의 실리카가 콜로이달 실리카이고, 상기 콜로이달 실리카가 암모늄 이온( $\text{NH}_4^+$ ) 이나 나트륨이온( $\text{Na}^+$ ) 또는 다른 알칼리 금속으로 안정화되고, 입자 크기가 4~60 nm, 표면적이 100~300  $\text{m}^2/\text{g}$  이며, 농도가 실리카를 기준으로 1 내지 60 중량% 범위 내에 있는 것임을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 5】**

제2항에 있어서,

단계 (3)에서, 숙성 공정이 50 내지 100℃에서 0.5 시간 이상 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 6】**

제2항에 있어서,

단계 (4)에서, 수세시 알칼리 금속의 잔유량이 1000 ppm 이하로 조절됨을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 7】**

제2항에 있어서,

성형된 촉매를 200 내지 900℃에서 2 내지 10시간 동안 소성하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 8】**

제2항에 있어서,

단계 (5)에서, 건조된 모성분 분말을 기공율이 40% 이상이고 비표면적이 1 m<sup>2</sup>/g 이하인 담체에 5 내지 40 중량%의 범위로 담지시켜 제조됨을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 9】**

제2항에 있어서,

단계 (5)에서, 침전물 케익(cake)을 얻고 함수율 45 내지 50% 범위로 직접 압출되어 제조됨을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 10】**

제2항에 있어서,

단계 (5)에서, 분사 건조한 후 수득된 분말을 타정(tableting)하여 제조됨을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 11】**

제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 촉매의 존재하에 무수말레인산을 수소화시켜 감마-부티로락톤을 제조하는 방법.



**【청구항 12】**

제11항에 있어서,

담지된 형태의 촉매가 반응기 초입부에서 촉매층 전체의 1/10 내지 1/2 범위로 충전되어 사용됨을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 13】**

제11항에 있어서,

수소화 반응 전에, 촉매를 수소 또는 수소함유 기체로 150 내지 450℃에서 1 내지 20시간 동안 활성화시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 14】**

제11항에 있어서,

반응압력 상압 내지 20기압, 반응온도 200 내지 400℃, 무수말레인산 대비 수소의 몰비가 20:1 내지 100:1에서 수소화 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 15】**

제11항에 있어서,

무수말레인산이, 용융 무수말레인산을 또는 20 내지 70 중량%의 무수말레인산이 함유된 감마-부티로락톤 용액을 기화시킨 형태로 공급됨을 특징으로 하는 방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**